

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-088153

(43)Date of publication of application : 23.03.1992

(51)Int.Cl.

C22F 1/04
B21B 1/40
H01G 9/04

(21)Application number : 02-202588

(71)Applicant : NIPPON LIGHT METAL CO LTD
TOYO ALUM KK
NIKKEI TECHNO RES CO LTD

(22)Date of filing : 01.08.1990

(72)Inventor : KATANO MASAHIKO
KOSUGE HARUYUMI
MATSUOKA HIROSHI
SHIMIZU JUN
MESOU MASASHI
ASHITAKA YOSHINARI
ISHII HIDEHIKO
SUZUKI TOSHIAKI

(54) MANUFACTURE OF ALUMINUM FOIL FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the precipitation of impurity elements in aluminum foil by subjecting an aluminum ingot to homogenizing treatment, starting rough hot rolling at a high temp. as it is, after the end of the rough hot rolling, allowing it to stand till the completion of recrystallization and thereafter ending finish hot rolling.

CONSTITUTION: An aluminum ingot for an electrolytic capacitor is subjected to homogenizing treatment in the temp. range of 570 to 630° C for 4 to 24hr, and after that, immediately, rough hot rolling is started approximately at the homogenizing treatment temp. The rough hot rolling is finished at 500 to 530° C, and the ingot is allowed to stand till the completion of recrystallization. Next, finish hot rolling is executed and is ended at $\geq 400^{\circ}$ C, and the subsequent cold rolling and foil rolling are executed by the conventional methods. In a cooling stage after the end of the finish hot rolling, as for the time required for passing the temp. range of 300 to 400° C easy to precipitate impurity elements, the shorter, the better, and ≤ 30 min is preferable. In this way, the aluminum foil for an electrolytic capacitor having good foil characteristics, i.e., high capacitance and uniform characteristic distribution can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

This Page Blank (uspto)

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-88153

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月23日

C 22 F 1/04
B 21 B 1/40
H 01 G 9/04

3 4 6

8015-4K
8315-4E
7924-5E

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法

⑯ 特 願 平2-202588

⑰ 出 願 平2(1990)8月1日

⑱ 発 明 者 片 野 雅 彦 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内

⑲ 発 明 者 小 菅 張 弓 静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号 株式会社日軽技研内

⑳ 出 願 人 日本軽金属株式会社 東京都港区三田3丁目13番12号

㉑ 出 願 人 東洋アルミニウム株式会社 大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号

㉒ 出 願 人 株式会社日軽技研 東京都港区三田3丁目13番12号

㉓ 代 理 人 弁理士 白川 一一

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ用アルミニウム箔の
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 電解コンデンサ用アルミニウム鋳塊に 570℃～630℃の温度範囲で、4～24時間の均質化処理を施した後、ただちにほぼ均質化処理温度で粗熱間圧延に着手し、500～530℃の温度で粗熱間圧延を終了し再結晶が完了するまで放置し、次いで仕上げ熱間圧延を行い、400℃以上の温度で終了し、その後の冷間圧延、箔圧延は常法によることを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

(2) 電解コンデンサ用アルミニウム鋳塊に 570℃～630℃の温度範囲で、4～24時間の均質化処理を施した後、ただちにほぼ均質化処理温度で粗熱間圧延に着手し、500～530℃の温度で20～60mm厚さまで粗熱間圧延を行い、そのまま粗熱間圧延を終了し 60～120秒放置し再結晶を

完了させ、次いで仕上げ熱間圧延を行い、400℃以上の温度で終了せしめ、その後の冷間圧延、箔圧延は常法によることを特徴とする電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

(3) 仕上げ熱間圧延後、300℃以下に30分以内に冷却することを特徴とする請求項(2)に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

(4) 粗熱間圧延開始から粗熱間圧延終了までの時間を0.5分から6分以内とし、かつ、仕上げ熱間圧延開始から仕上げ熱間圧延終了までの時間を0.5分から3分以内とすることを特徴とする請求項(3)に記載の電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、主に交流によってエッチングされる電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法に関する。

(従来技術およびその問題点)

電解コンデンサの電極に用いられるアルミニ

ウム箔には、有効表面積拡大のためにエッチング処理が施される。エッチングには、直流電流によるものと交流電流によるものとに大別され、前者は主に 150 V 以上の化成電圧の高い高圧用陽極箔に、後者は 150 V 未満の化成電圧の低い低圧用陽極箔および化成処理を行わない陰極用箔に用いられる。交流エッチングを施されたアルミニウム箔には、直径約 $0.5 \mu\text{m}$ の微細なエッチピットが海綿状に形成される。静電容量が高い電解コンデンサを得るには、電極に用いられるアルミニウム箔に形成されたエッチピットが微細で且つ均一であることが必要である。しかし、エッチングに供されるアルミニウム箔のエッチング液に対する化学反応性が高いと、エッチング中にアルミニウム箔が過剰に溶解し、微細で且つ均一なエッチピットが得られなくなる。従って、エッチング性に優れたアルミニウム箔を得るためにはその化学反応性を極力低く抑えてやる必要がある。更にマクロ的にも不均一なエッチング分布があってはならない。

常の熱間圧延工程とは、300~500 °C の温度域での不純物元素の析出工程でもある。この様に、従来の熱間圧延工程では、加工と温度という 2 つの条件が揃うために不純物元素の析出が非常に起こりやすくなるのである。不純物元素の析出が起こると、析出物とアルミマトリックスとの間に電位差が生じる。後のエッチング処理工程において、析出物とアルミマトリックスとの間に電位差があると、エッチング液中で局部電池を形成するため、アルミニウム箔の化学溶解性が大きくなり、電解エッチングによる以上にアルミニウム箔が過剰に溶解し、微細で且つ均一なエッチピットが得られなくなる。従って、過剰溶解を起こさないでエッチング性に優れたアルミニウム箔を得るためには、箔製造過程の熱間圧延工程における不純物元素の析出を極力抑えることが重要となるが、その手段として、例えば、特開昭64-71504号公報および特公平1-46576号公報にあるように、熱間圧延工程途中で、不純物元素の析出温度域を圧延加工を

通常電解コンデンサ用アルミニウム箔を製造する場合、以下の様な工程を経る。即ち、铸造されたスラブに均質化処理を施し、熱間圧延、冷間圧延および箔圧延を行い電解コンデンサ用アルミニウム箔を得る。また場合によっては中間焼鈍、最終焼鈍等の熱処理を行う。このうち熱間圧延工程においては、高温で加工を行うので材料中に含まれてる微量不純物元素の拡散、析出が起こりやすい。すなわち、不純物元素は、主にアルミニウム中に存在する転位、結晶粒界などの格子欠陥にそって拡散し（パイプ拡散）、集積して析出する。従って、不純物元素の析出量はその元素のアルミニウムに対する溶解度と、拡散に必要な転位密度、主な析出場所となる亜結晶粒界の密度を決める亜結晶粒径並びに不純物元素の拡散速度などを決定する加工温度に大きく依存する。通常の熱間圧延は 200~600 °C の範囲の温度域で行われるが、この中には 300~500 °C というアルミニウム中の不純物元素が析出し易い温度域が含まれている。従って、通

行いながら速やかに通過させることが提案されているが、この方法では熱間圧延中に圧延材の温度を、前者では 400 °C から 250 °C へ、後者では 450 °C から 220 °C へ短時間で冷却しなければならず、操業上実施が難しい。

さらに鑄塊の結晶粒が圧延加工で引き延ばされたままの状態では、箔表面のマクロ組織が非常に粗くなるため、エッチング時に均一なピット開始点が得られず、容量の低下を引き起すという問題を生じる。すなわち、従来の技術は熱間圧延の途中で再結晶を確実に起こさせる意図で行われておらず、そのため上記のような問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者はアルミニウム中に含まれる Fe, Si, Cu などの不純物元素を析出させることなく、しかも均一な再結晶組織を得る操業の容易な製造方法を鋭意研究開発し、均質化処理後、温度を下げることなく高温のままで粗熱間圧延に着手し、粗熱間圧延終了後、再結晶が完了する

まで放置し、その後、圧延を再開して微量不純物元素の析出が起こり易い温度域の上限である400℃以上で仕上げ熱間圧延を終了し、その後加工を加えずに常温まで冷却することによって所期の目標を達成することが可能であることを見だし、本発明をするに至った。すなわち、次の手段で解決することが出来た。

(1) 電解コンデンサ用アルミニウム鑄塊に570～630℃の温度範囲で、4～24時間の均質化処理を施した後、ただちにほぼ均質化処理温度で粗熱間圧延に着手し、500～530℃の温度で粗熱間圧延を終了し再結晶が完了するまで放置し、次いで仕上げ熱間圧延を行い、400℃以上の温度で終了し、その後の冷間圧延、箔圧延は常法による。

(2) 電解コンデンサ用アルミニウム鑄塊に570～630℃の温度範囲で、4～24時間の均質化処理を施した後、ただちにほぼ均質化処理温度で粗熱間圧延に着手し、500～530℃の温度で20～60mm厚さまで粗熱間圧延を行い、そのまま粗

下、Si 300 ppm以下、Cu 100 ppm以下が、また陰極箔用にはAl 99.80%以上、Fe 600 ppm以下、Si 600 ppm以下、Cu 600 ppm以下の地金を使用することによって本発明の製造方法の効果が一層有効になる。すなわちFeは、固溶状態にて存在すると加工硬化性を著しく高め、強度を向上するだけでなく、転位分布を均一にする効果があるが、多く含有されると析出が起こり易くなりむしろ有害である。Siは、Feの平衡固溶量を低下させ、しかもFeの析出を促進するので、Fe含有量と同程度とする。Cuは、エッチングを均一に進行させる効果を有する元素であるが、多く存在すると過溶解などの不具合が生じる。

均質化処理を570～630℃の温度範囲で、4～24時間としたのは、570℃未満では鑄造時に生じた不純物元素のミクロ偏析をなくし、均一に分布させることが出来ないこと、さらに温度が570℃以上でも加熱時間が4時間未満であるとやはり均質化不十分であり、しかも場所によって均質化の程度が変動することによる。な

熱間圧延を終了し60～120秒放置し再結晶を完了させ、次いで仕上げ熱間圧延を行い、400℃以上の温度で終了せしめ、その後の冷間圧延、箔圧延は常法による。

(3) 前記(2)項において、仕上げ熱間圧延後、300℃以下に30分以内に冷却する。

(4) 前記(3)項において、粗熱間圧延開始から粗熱間圧延終了までの時間を0.5分から6分以内とし、かつ、仕上げ熱間圧延開始から仕上げ熱間圧延終了までの時間を0.5分から3分以内とする。

(作用)

次に本発明の製造条件を限定した理由について説明する。

本製造方法は、電解コンデンサに通常使用される純度であれば、使用するアルミニウム地金の純度を制約しないが、エッチングに際しての過剰溶解を避けるためには99.97%Al以上の純度の地金が使用されることが望ましい。更に陽極箔用にはAl 99.90%以上、Fe 300 ppm以

お、均質化処理温度は高ければそれだけ均質化が容易に進むが、630℃を超える温度では溶融温度に接近しており鑄塊が局部溶融する危険性があること、鑄塊表面の酸化が著しいことから、570～630℃の範囲の温度が望ましい。一方、均質化処理時間であるが長ければより均質化が進むが、24時間を超えれば、その効果が飽和するので、4～24時間の範囲とすることが望ましい。

均質化処理後、温度を下げることなく高温のまま粗熱間圧延に着手し、500℃以上の温度で20～60mm厚さまで粗熱間圧延し、そのまま粗熱間圧延を終了し、再結晶が完了するまで放置する理由は以下のとおりである。すなわち、一般に圧延用スラブは300～600mm厚さのものが多く使用されており、これに500℃以上の温度で90%以上の圧下率(20～60mm厚さに相当する)を加えて、そのまま粗熱間圧延を終了し、60秒以上放置すると、粗熱間圧延時に圧延方向に延ばされた鑄塊の結晶粒が完全に再結晶する。

この鑄造組織の再結晶は後述の仕上げ熱間圧延後の再結晶と組み合わされることによって、最終箔の圧延組織を微細にする作用があり、従ってエッチング時にピットが均一に発生し、容量向上に寄与する効果がある。500℃未満の温度では粗熱間圧延を終了し再結晶するのに数分以上を要し著しく生産を阻害し好ましくない。一方熱間圧延終了温度が高くなると再結晶が容易に進むが530℃を超えると再結晶粒が粗大になるので、500～530℃の範囲の温度が望ましい。粗熱間圧延終了後の放置時間は、60秒未満では再結晶が完了しないので、60秒以上保持する。しかし保持時間が長すぎると温度が低下してしまうので、60～120秒の範囲が望ましい。更に粗熱間圧延終了厚みが60mmより厚い場合には、粗熱間圧延の圧下量が少ないため、500℃以上の温度でも再結晶を完了させるのに数分を要し好ましくない。一方、20mm未満まで粗熱間圧延すると、500℃以上に温度を維持することが困難となる。従って、粗熱間圧延終了時

の厚さは20～60mmの範囲とする。

また均質化処理後に温度を下げると20～60mm厚さの時点にて、500℃以上の温度を確保することが困難となる。

なお、粗熱間圧延開始から粗熱間圧延終了までの時間を冷却速度をコントロールしながら0.5分から6分以内に終了するようにする理由であるが、粗熱間圧延の温度範囲で6分を越えてしまうと、不純物の析出が促進され、最終製品に悪影響を及ぼすからである。粗熱間圧延時間は短いほうが好ましいが、0.5分未満では実際の製造が困難となる。

次に、400℃以上で仕上げ熱間圧延を終了することによって、300～400℃の温度範囲で起こる不純物元素の拡散、析出を防止できる。更に400℃以上で仕上げ熱間圧延を終了することによって、仕上げ熱間圧延終了後数分以内に再結晶させることが出来、前述の再結晶工程とともに最終箔の圧延組織の微細化、さらにエッチング時におけるピットの均一な発生を促すこと

が出来る。この様な高温で仕上げ熱間圧延を行うには、できるだけ高速度（例えば、100～120mm/min）で熱間圧延し、圧延ロールに接触する時間を短縮し温度の低下を制御することによって実現出来る。この仕上げ熱間圧延に要する時間は、0.5分から3分以内に終了するようにすることが好ましい。仕上げ熱間圧延の時間が長すぎると析出が促進されてしまうからである。

なお、仕上げ熱間圧延終了後の冷却過程において、300～400℃の不純物元素の析出しやすい温度域を通過するのに要する時間は短いほどよく、30分以内が望ましい。これは以下の理由による。すなわち仕上げ熱間圧延終了後数分以内に再結晶が完了し、転位がほとんど存在しないこと、さらに圧延加工による転位の導入もないので不純物元素の析出は起こり難くなる。しかしたとえ転位が少なくても、上記温度域に長時間保持されると、少しずつではあるが不純物元素の析出が起こり、エッチング性を悪化させるからである。冷却の方法としては強制空冷

でコントロール出来る。

仕上げ熱間圧延終了後の冷間圧延および箔圧延は、通常行われている工程でよく特に規定しないが、冷間圧延の圧下率は95%以上となるのが普通である。

(実施例)

通常のDC鑄造によって表1に示すような化学組成を有し、厚さが400mm、幅が1000mmのスラブを得た。

第1表 組 成

供試材	化学組成 (ppm)			
	Fe	Si	Cu	Al
A	35	40	10	残
B	560	250	14	残

第1表の組成の2種類のDCスラブを使用して次の第2表に示す条件で均質化処理と熱間圧延を行い、その後冷間圧延および箔圧延を施し供試材A-1からA-15については90μm厚

さ、B-1からB-4については50 μ m厚さの箔を作成した。粗熱間圧延に約4分、仕上げ熱間圧延には約2分を要した。その後、第3表に示す条件により電解エッチングおよび化成処理を行った後、静電容量を測定して評価を行った。静電容量、エッチング均一性、総合評価の結果を第2表に併せて示す。○印が合格と判定されたもので、本発明によるものは何れも合格であったが、比較例によるものは不合格であった。

第2表 製造条件と評価結果

分類	供試材	均質化処理	粗熱間圧延		粗熱間圧延後の放置時間	仕上熱間圧延終了温度	冷却方法	静電容量 $\mu F/cm$	エッチング 均一性	総合評価
			終了温度	終了厚さ						
実施例	A-1	610℃×10h	520℃	50 μ m	100秒	426℃	空冷	7.75	○	○
	A-2	590℃×20h	515	55	80	420	空冷	7.72	○	○
	A-3	625℃×10h	530	40	65	435	空冷	7.70	○	○
	A-4	575℃×4h	505	58	115	408	空冷	7.69	○	○
	A-5	610℃×10h	502	22	100	405	空冷	7.74	○	○
	A-6	610℃×10h	517	50	100	435	強制空冷	7.78	○	○
	A-7	630℃×10h	530	50	100	446	強制空冷	7.64	○	○
	A-8	610℃×10h	518	50	120	401	空冷	7.70	○	○
比較例	A-9	560℃×4h	510℃	50 μ m	100秒	411℃	空冷	7.38	△	×
	A-10	610℃×6h	470	35	100	405	空冷	7.49	×	×
	A-11	610℃×6h	540	85	65	425	空冷	7.46	×	×
	A-12	610℃×6h	502	15	100	390	空冷	7.05	×	×
	A-13	610℃×6h	516	50	50	418	空冷	7.47	×	×
	A-14	610℃×6h	515	30	140	385	空冷	6.90	×	×
	A-15	640℃×6h	545	55	100	448	空冷	6.77	×	×
実施例	B-1	610℃×10h	525℃	55 μ m	90秒	423℃	強制空冷	33.7	○	○
	B-2	590℃×8h	513	55	100	411	空冷	32.2	○	○
比較例	B-3	590℃×8h	515℃	55 μ m	100秒	336℃	空冷	21.4	×	×
	B-4	590℃×8h	475	55	65	402	強制空冷	27.6	×	×

○印：合格， ×印：不合格

第3表 電解エッチング条件および化成処理条件

	A-1~15		B-1~4
電 解 エ ッ チ ン グ 条 件	液組成	15%塩酸, 1.5%硝酸	5%塩酸, 0.5%硝酸
	液温	55℃	
	電流量	交流 60 Hz, 0.5 A/cm ² × 2 min	
化 成 処 理 条 件	液組成	5% アジピン酸アンモニウム水溶液	
	液温	60℃	
	化成電圧	20Vf	3Vf

「発明の効果」

以上説明したように本発明に係わる電解コンデンサ陽極用アルミニウム箔の製造方法によって不純物元素の析出を阻止制御して製造されたアルミニウム箔は、従来の製造方法によるアルミニウム箔に比較して、良好な箔特性、すなわち高い静電容量と均一な特性分布を有しており、工業的にその効果の大きい発明である。

第1頁の続き

②発明者	松岡	洋	大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
②発明者	清水	遵	大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
②発明者	目秦	将志	大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
②発明者	足高	善也	大阪府大阪市中央区久太郎町3丁目6番8号 東洋アルミニウム株式会社内
②発明者	石井	秀彦	愛知県稲沢市小池1丁目11番1号 日本軽金属株式会社名古屋工場内
②発明者	鈴木	利明	愛知県稲沢市小池1丁目11番1号 日本軽金属株式会社名古屋工場内

手続補正書 (自発)

平成 2 年 8 月 2 8 日

特許庁長官 植 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成 2 年 特許願 第 2 0 2 5 8 8 号

2. 発明の名称

デンダイ ヨウ アルミヒョウキ
電解コンデンサ用アルミニウム箔の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (474) 日本軽金属株式会社

ほか 2 名

4. 代理人

住 所 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目18-1
第10森ビル8階・五 (03) 503-3948

氏 名 (5897) 白 川 一 一

5. 補正の対象

明細書 (出願当初明細書)

6. 補正の内容

別紙のとおり

補正の内容

1. 本願明細書第 8 頁第 18 行目において「99.97% A
1」とあるを「99.7% A 1」と訂正する。
2. 同書第 8 頁第 20 行目において「A 1 99.90%」
とあるを「A 1 99.90%」と訂正する。
3. 同書第 9 頁第 2 行目において「A 1 99.80%」
とあるを「A 1 99.80%」と訂正する。

以 上



This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

inis Page Blank (uspto)